

УДК 543.42.25:543.812.543.85

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНО-МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.М.Прудников, Б.Я.Витюк, Л.В.Зверев, *В.И.Коряков, *А.С.Запорожец
Научно-производственный комплекс «Приборы» Всероссийского научно-исследовательского
института масличных культур имени В.С.Пустовойта (ВНИИМК),
350038, Краснодар, Филатова, 17

*Уральский научно-исследовательский институт метрологии
620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4
vlaga@metro.ural.org

Поступила в редакцию 22 марта 2002 г.

Рассмотрено применение импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для одновременного определения содержания масличности и влажности в продуктах масложирового производства. Показаны преимущества метода, реализованного в анализаторе АМВ-1006М, при измерении показателей широкой номенклатуры пищевых продуктов.

Прудников Сергей Михайлович - заведующий научно-производственным комплексом «Приборы» Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур имени В.С.Пустовойта (ВНИИМК), кандидат технических наук.

Область научных интересов: разработка методов и приборов неразрушающего контроля методами радиоспектроскопии.

Автор 28 печатных работ.

Витюк Борис Яковлевич - заведующий лабораторией образцовых средств измерения научно-производственного комплекса «Приборы» ВНИИМК, кандидат технических наук.

Область научных интересов: разработка методов и средств метрологического обеспечения количественных анализаторов на основе методов радиоспектроскопии.

Автор 25 печатных работ.

Зверев Леонид Вячеславович - старший научный сотрудник научно-производственного комплекса «Приборы» ВНИИМК.

Область научных интересов: разработка

методик измерения и программ для количественных анализаторов на основе методов радиоспектроскопии.

Автор 7 печатных работ.

Коряков Виктор Иванович - заведующий лабораторией метрологии влагометрии Уральского научно-исследовательского института метрологии, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: разработка методов и средств метрологического обеспечения в области влагометрии твердых веществ и материалов

Автор 100 печатных работ.

Запорожец Алла Степановна - ведущий научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии Уральского научно-исследовательского института метрологии, кандидат химических наук.

Область научных интересов: разработка методов и средств метрологического обеспечения в области влагометрии твердых веществ и материалов.

Автор 90 печатных работ

Проблема повышения точности и экспрессности измерений контролируемых параметров является ключевой проблемой при производстве, хранении и переработке пищевой продукции. В полной мере это относится к контролю основных показателей, определяющих качество растительных масел.

Одной из главных проблем заготовительных и перерабатывающих предприятий АПК всегда являлась оптимизация процессов приемки, хранения и переработки семян масличных культур.

сокращение технологических потерь. По ряду объективных причин проблема стала наиболее актуальна в последние годы:

- значительно увеличилась разнокачественность масличных семян, поставляемых на маслодобывающие предприятия. Несоблюдение оптимальных сроков уборки приводит к тому, что семена, поступающие на заготовительные и маслодобывающие предприятия, имеют влажность до 20 % и более;

- резко возросло количество сдатчиков мелких

партий семян, с которыми предприятия должны проводить индивидуальные расчеты с учетом количества и качества сдаваемого сырья. На крупных и даже средних предприятиях количество таких сдатчиков исчисляется сотнями:

- снизилась эффективность переработки масличных семян. Физический износ активной части основных промышленно-производственных фондов маслозаводов превышает 50 %. В этих условиях особенно необходим объективный и постоянный контроль за работой технологического оборудования.

Решить перечисленные проблемы можно лишь путем широкого внедрения на предприятиях агропромышленного комплекса России приборов для экспрессного контроля основных показателей качества семян масличных культур и продуктов их переработки: влажности, масличности и кислотного числа.

Наиболее перспективным для создания таких приборов является метод ядерно-магнитного резонанса, позволяющий одновременно оценить содержание влаги и масла в семенах масличных культур и продуктах их переработки. Аналитическое применение метода ЯМР для этой задачи основано на зависимости амплитуды сигналов ЯМР от содержания воды и масла в анализируемой пробе и различии времени релаксации протонов этих компонентов. В настоящее время известны многочисленные примеры применения метода ЯМР в научных исследованиях и для решения практических задач аналитического контроля в промышленности и сельском хозяйстве [1-3].

Для решения задачи одновременного определения содержания нескольких компонентов в веществе используется импульсный метод ЯМР, нашедший широкое развитие в последнее время. Способ, основанный на различии значений времен спин-спиновой релаксации протонов трех основных компонент вещества (твердого, воды и масла), реализован в ЯМР-анализаторах масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки АМВ-1006 М [4], разработанных и изготавливаемых во Всероссийском научно-исследовательском институте масличных культур имени В.С.Пустовойта (ВНИИМК, г. Краснодар).

На анализируемую пробу, помещенную в постоянное магнитное поле H_0 , воздействуют серией радиочастотных импульсов поля H_1 с частотой заполнения, соответствующей частоте ядерного магнитного резонанса протонов. Первый импульс поля H_1 имеет длительность t_p и поворачивает вектор ядерной намагниченности на угол $\pi/2$. По

окончании воздействия импульса прецессирующий магнитный момент индуцирует в контуре датчика ЯМР-анализатора сигнал свободной прецессии ($A_{св}$). Поскольку сигнал $A_{св}$ содержит информацию о суммарном количестве ядер водорода во всех трех компонентах, а требуется определить только количество воды и масла, необходимо измерять сигнал $A_{св}$ в момент времени t^* , когда протоны твердого компонента уже не индуцируют сигнал ЯМР. Значения времени спин-спиновой релаксации протонов твердого компонента в семенах не превышают значений $T_2 \approx 10-12$ мкс. Экспериментально подтверждено, что достаточным является $t^* = 65$ мкс. Измеренная на таком расстоянии от начала сигнала $A_{св}$ амплитуда пропорциональна суммарному количеству протонов воды и масла в исследуемом образце.

Через время t после первого импульса поля H_1 на образец воздействует серия радиочастотных импульсов поля H_1 с длительностями $2t_p$ и периодом $2t$, каждый из которых инвертирует вектор ядерной намагниченности (поворачивает его на угол π). Для устранения накапливающейся ошибки, связанной с погрешностью установки длительности π -импульсов, применена методика Мейбумма-Джилла [1], заключающаяся в изменении фазы ВЧ-заполнения π -импульсов на 90° по отношению к фазе импульса $\pi/2$.

Сигналы так называемого спинового эха, индуцируемые в датчике сигналов ЯМР в моменты времени $t = 2nt$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, затухают с постоянной времени, зависящей от значений T_2 протонов различных молекул воды и масла:

$$A(t) = \sum_{j=1}^m A_{0j} \exp\left(-2 \frac{n\tau}{T_{2j}}\right) + \sum_{j=1}^m A_{0j} \exp\left(-2 \frac{n\tau}{T_{2j}}\right), \quad (1)$$

где A_{0j} - начальные амплитуды k -компонент сигналов ЯМР протонов молекул воды, характеризующиеся своими значениями T_{2j} протонов; A_{0j} - начальные амплитуды m -компонент сигналов ЯМР протонов молекул триглицеридов масла, характеризующиеся своими значениями T_{2j} протонов.

Установлено, что k - число компонент с различными значениями T_2 протонов воды - зависит от влажности образцов семян и определить численное значение этой величины практически невозможно. Число компонент протонов масла m с достаточной для решения нашей конкретной задачи точностью можно считать равным двум.

Вследствие различий значений времен спин-спиновой релаксации T_2 протонов масла и воды при влажности образцов семян до 20 % сигналы спинового эха на временном интервале до 35-40 мс содержат информацию о суммарном ко-

личестве атомов водорода в этих компонентах, а на временном интервале от 40 мс и далее амплитуда сигналов спинного эха зависит только от количества протонов масла и соотношения амплитуд его двух (α и β) компонент. По значениям сигналов $A(t)$, измеренным на временном интервале от 40 мс и далее, можно вычислить, используя специально разработанный алгоритм, амплитуду сигнала ЯМР $A_{\text{сисм}}$, пропорциональную общему количеству масла в анализируемой пробе и входящую в амплитуду измеренного сигнала $A_{\text{сис}}(t^*)$. По разности значений $A_{\text{сис}}(t^*)$ и $A_{\text{сисм}}$ вычисляется величина $A_{\text{сисв}}$, пропорциональная суммарному содержанию протонов воды в анализируемой пробе и не зависящая от его компонентного состава.

По вычисленным значениям $A_{\text{сисм}}$ и $A_{\text{сисв}}$ с помощью градуировочных уравнений определяется масса масла $P_{\text{м}}$ и масса воды $P_{\text{в}}$ в анализируемой пробе:

$$\begin{aligned} P_{\text{м}} &= a_{11} \cdot A_{\text{сисм}} + a_{12}, \\ P_{\text{в}} &= a_{21} \cdot A_{\text{сисв}}^2 + a_{22} \cdot A_{\text{сисв}} + a_{23}. \end{aligned} \quad (2)$$

Метод количественного анализа на основе явления ЯМР является косвенным и требует предварительной градуировки, в ходе которой устанавливается количественная зависимость между амплитудой сигнала ЯМР и количеством анализируемого вещества. Коэффициенты и свободные члены в этих уравнениях определяются при градуировке ЯМР-анализаторов методом наименьших квадратов по значениям $A_{\text{сисм}}$ и $A_{\text{сисв}}$, полученным от стандартных образцов ГСО 3107 + 3112 – 84 с аттестованными значениями масличности и влажности (соответственно известными значениями $P_{\text{м}}$ и $P_{\text{в}}$). Проведение градуировки возможно и по натуральным образцам. При этом содержание масла и воды определяется стандартизованными методами по ГОСТ 10856 и ГОСТ 10857.

Процентное содержание воды (влажность B , %) и масла (масличность M , %) в анализируемой пробе определяются по формулам:

$$B = (P_{\text{в}} / P_{\text{обр}}) \cdot 100 \%; \quad M = ((P_{\text{м}} / (P_{\text{обр}} - P_{\text{в}})) \cdot 100 \%. \quad (3)$$

где $P_{\text{обр}}$ – масса анализируемого образца.

В результате исследований было установлено, что ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов масла и воды в жмыхах близки к аналогичным характеристикам протонов масла и воды в семенах. Поэтому методику измерения масличности и влажности семян можно применять и при анализе образцов жмыха.

С учетом полученных отличий ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов масла в шротах и принимая во внимание, что при

влажности до 12 % значения T_2 протонов воды не превышают 1,5 мс, методика одновременного определения масличности и влажности в шротах имеет некоторые отличия. Эти отличия обусловлены тем, что измерение сигналов ЯМР только от протонов масла осуществляется не на интервале от 40 мс и далее (для семян и жмыхов), а начиная с 10 мс, так как к этому времени сигналы ЯМР от протонов воды в шроте полностью затухают. Вычисление значения $A_{\text{сисм}}$ осуществляется по специальному алгоритму, учитывающему особенности ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов масла в образцах шротов и несколько отличающемуся от аналогичного алгоритма для семян и жмыхов. Дальнейший расчет масличности и влажности при анализе образцов шрота полностью аналогичен методике анализа семян и жмыхов.

При практической реализации способа одновременного определения масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки на приемке сырья и для контроля технологических процессов в масложировой промышленности необходимо анализировать образцы с различной температурой. При изменении температуры анализируемых образцов изменяется вязкость масла, вследствие чего изменяется скорость протекания релаксационных процессов. Влияние температуры сказывается не только на изменении значений T_2 протонов масла, но и на изменении соотношения амплитуд сигналов ЯМР протонов α и β компонент. Для уменьшения влияния температуры на результаты одновременного определения масличности и влажности был разработан метод коррекции, основанный на наиболее простых уравнениях температурной зависимости исходных для вычисления масличности и влажности значений $A_{\text{сис}}(t^*)$ и $A_{\text{сисм}}$. Вид уравнений и численные значения коэффициентов определяются экспериментально для каждого продукта. Разработанный метод температурной коррекции позволяет анализировать образцы, имеющие температуру в диапазоне от 15 до 35 °C.

В настоящее время для определения масличности и влажности пищевых продуктов наряду с отечественными ЯМР-анализаторами АМВ-1006М на российском рынке предлагаются два типа зарубежных приборов: ЯМР-анализатор MQA 6005 компании Oxford Instruments LTD (Англия), и релаксометр "Minispec" фирмы Bruker (Германия). Сравнительные характеристики анализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики ЯМР-анализаторов

Анализатор	Фирма-производитель, страна	Диапазон измерения влажности В, %	Диапазон измерения масличности М, %	Наличие метрологического обеспечения
MQA 6005	<i>Oxford Instruments LTD</i> , Англия	4 - 9	0,5 - 60	Нет
Minispec	<i>Bruker</i> , Германия	4 - 9	0,5 - 60	Нет
AMB-1006M	ВНИИМК, Россия	4 - 25	0,5 - 60	Да

Анализаторы MQA 6005 и релаксометры "Minispec" мало приспособлены для широкого их использования в производственных условиях российских предприятий по следующим причинам:

- верхняя граница диапазона измерения влажности этих приборов составляет 10 %, в то время как влажность товарных семян при их приемке варьируется от 7 до 20 %. Поэтому при влажности выше 10 % семена необходимо подсушивать и дополнительно определять потерю влаги. При этом теряется основное достоинство метода - его экспрессность;

- указанные выше приборы не имеют метрологического обеспечения. Каждый потребитель должен сам проводить их градуировку по натуральным образцам доступными ему способами. Это существенно усложняет процесс градуировки и не позволяет обеспечить требуемую точность и соответственно единство результатов измерений.

Главной отличительной особенностью ЯМР-анализаторов AMB-1006 M, по сравнению с зарубежными аналогами, является наличие у них метрологического обеспечения. Для потребителя это означает, что он получает измерительный прибор с нормируемыми значениями погрешности измерения масличности и влажности с указанием условий, при которых погрешности не

превышают предельных значений.

ЯМР-анализаторы AMB-1006 M обеспечены методами и средствами поверки [5]. Для их поверки используются стандартные образцы - имитаторы ГСО 3107÷3112-84, применение которых регламентировано стандартом ГОСТ Р 8.562-2001. Стандартные образцы представляют собой протонсодержащую систему с временами спин-спиновой и спин-решеточной релаксации протонов масла и воды, соответствующими временам спин-спиновой и спин-решеточной релаксации протонов масла и воды в маслосодержащих веществах. Стандартные образцы помещены в керамические ампулы с рабочим объемом (25 ± 1) см³ и содержат кремнийорганические компаунды, имитирующие масличность и влажность продуктов, содержащих в составе растительные масла. Варьируя массу компаундов, входящих в состав имитатора, можно получить значения амплитуд сигнала ЯМР, соответствующие диапазону измеряемых показателей.

В качестве примера в табл. 2 приведены аттестуемые характеристики государственных стандартных образцов (ГСО), имитирующих масличность и влажность различных масличных культур и погрешности аттестованных значений.

Таблица 2

Метрологические характеристики государственных стандартных образцов-имитаторов для поверки ЯМР-анализаторов

Тип измеряемого материала	Номер ГСО	Индекс ГСО	Аттестованные значения масличности и влажности		Значения абсолютной погрешности при P=0,95, %
			М, %	В, %	
Семена подсолнечника	3107-84-10	1	36,8	4,6	0,2
		9	62,4	20,1	0,2
Семена сои	3109-84-10	15	15,8	5,5	0,2
		19	27,3	20,4	0,2
Семена хлопчатника	3108-84-10	12	10,0	13,2	0,2
Жмых подсолнечника	3111-84-10	26	20,7	11,5	0,2
		28	30,5	5,8	0,2
Шрот подсолнечника	3112-84-10	29	0,9	12,8	0,2
		31	5,4	8,7	0,2

В табл. 3 приведены результаты измерения масличности и влажности ряда материалов, по-

лученные стандартизованными методами ГОСТ и с применением ЯМР-анализатора АМВ-1006 М.

Таблица 3

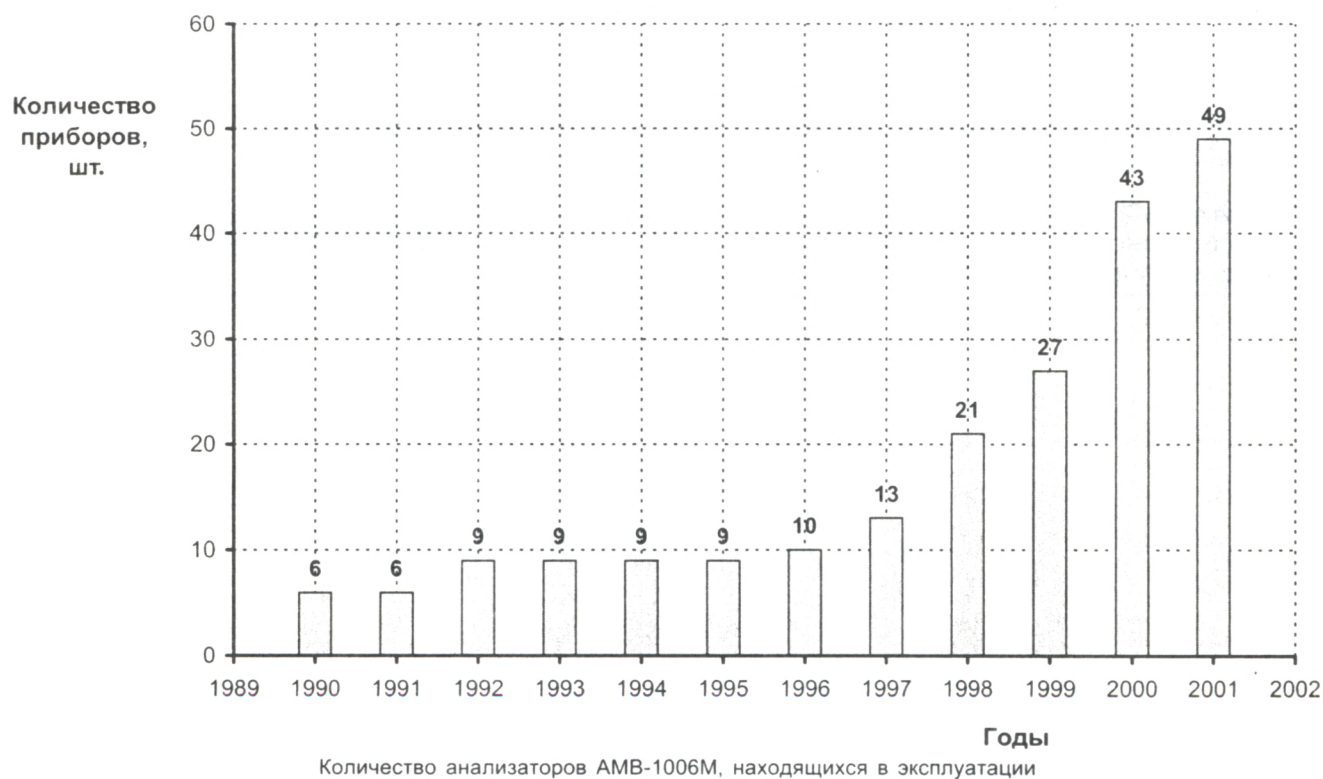
Результаты измерений масличности и влажности семян масличных культур стандартизованными методами и с применением ЯМР-анализатора АМВ-1006М

Материал	Результаты анализа стандартизованными методами		Результаты анализа с применением анализатора АМВ-1006 М		Расхождение результатов измерений	
	Масличность M_c , %	Влажность B_c , %	Масличность M_a , %	Влажность B_a , %	Масличность $(M_a - M_c)$, %	Влажность $(B_a - B_c)$, %
Подсолнечник рядовой, товарный	49,8	10,7	49,6	10,5	-0,2	-0,2
Соя рядовая, товарная	19,7	16,8	19,9	17,1	+0,2	+0,3
Рапс рядовой, товарный	39,8	6,4	40,1	6,3	+0,3	-0,1
Жмых производственный	14,3	7,1	14,1	7,0	-0,2	-0,1
Шрот производственный	1,6	8,2	1,5	8,4	-0,1	+0,2
Пшеница рядовая	-	25,3	-	25,7	-	+0,4
Ячмень рядовой	-	14,7	-	14,4	-	-0,3

Как следует из данных табл.3, расхождение результатов измерений, полученных различными методами, удовлетворяет требованиям практики.

ЯМР-анализаторы АМВ-1006М получили широкое распространение на предприятиях масло-жировой промышленности, так как обладают высокой экспрессностью, удобством в эксплуатации,

нормируемыми метрологическими характеристиками, соответствующими требованиям действующих стандартов. Массовое внедрение анализаторов в практику контроля продукции можно проиллюстрировать диаграммой (см. рисунок), показывающей рост количества приборов, находящихся в эксплуатации в различных отраслях АПК.



Дальнейшее совершенствование методик детектирования и обработки результатов измерений сигналов ЯМР открывает большие возможности для использования метода импульсного ЯМР при оценке других показателей качества для ряда пищевых продуктов. Для растительных масел - это измерение кислотного числа, показывающего соотношение различного вида жирных кислот. Данный показатель характеризует качество полученного масла и определяет его сортность. В последнее время этой проблеме уделяют большое внимание. Показано, что в ряде случаев наблюдается превышение одного из важных показателей - кислотного числа, характеризующего величину гидролитических процессов в растительных маслах. Несоответствие этого показателя требуемым нормам делает масло опасным для

здоровья человека. Для контроля этого важного физико-химического показателя разработана экспрессная методика определения кислотного числа растительных масел с применением анализатора АМВ 1006 М, которая в настоящее время проходит лабораторные испытания, после чего будет рекомендована для использования на предприятиях масложировой промышленности при производстве и фасовке растительных масел.

Проведенные исследования открывают и возможность использования импульсного метода ЯМР для оценки содержания остаточного жира и влаги в хлебобулочных и кондитерских изделиях, что открывает большие возможности для контроля качества пищевых продуктов и продовольственного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: ЛГУ, 1991. 254 с.
2. Зверев Л.В. Оценка содержания олеиновой кислоты в семенах подсолнечника методом ядерной магнитной релаксации / Л. В. Зверев, Т. Е. Джигоев, С. М. Прудников и др. // Известия вузов. Пищевая технология. 2000. № 2-3. С.85-86.
3. Прудников С.М. Комплексная система обеспечения единства измерения масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки на предприятиях масложировой промышленности / С.М.Прудников, Б.Я.Витюк, Л.В.Зверев // Первая Всероссийская конференция с международным участием "Развитие масложирового комплекса России в условиях рыночной экономики": Тез. докл. М., 2000. С.15.
4. ЯМР-анализатор АМВ-1006М. Технические условия. ТУ-4215-101-00495964-01.
5. Долгирев М.Е. Методы аттестации средств поверки и градуировки ЯМР-анализаторов / М.Е.Долгирев, В.И.Коряков // Известия вузов. Электромеханика. Новочеркасск. 1981. № 7. С.12.
6. Лахов В.М. Разработка стандартных образцов для поверки ЯМР-анализаторов влажности и масличности / В.М.Лахов, М.Е.Долгирев, Л.И.Сорокина // Измерительная техника. 1980. № 3. С.59-60.

* * * * *

THE USE OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD IN OIL -AND FAT INDUSTRY

S.M.Prudnikov, B.Y.Vityuk, L.V.Zverev, V.I.Koryakov, A.S.Zaporoghets

The use of NMR method for simultaneous determination of oiliness and moisture content in oil and fat products is discussed. The advantage of the method implemented in AMV-100's M analyzer at measuring quality level of a wide range.